

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-309833

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 49/06		9268-4F	B 2 9 C 49/06	
C 0 8 L 67/02	L P D		C 0 8 L 67/02	L P D
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 22:00				

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-122465	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月22日	(72) 発明者	吉田 陽一 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(72) 発明者	大石 朋広 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(72) 発明者	長野 博紀 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(74) 代理人	弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 透明性を備えたポリエステル中空容器の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ポリエチレンテレフタレート (P E T) とポ
リエチレンナフタレンジカルボキシレート (P E N) 系
ポリマーとの混合物からなる中空容器に透明性を賦与す
ること。

【構成】 P E T と変性 P E N との夫々の固有粘度を所
定範囲に調整するか、または両者の融点差を5℃以内と
なし、混練に際し、熔融温度を260～340℃とし
て、しかも滞留 (混練) 時間を100～220秒間とし
て射出成形し、中空成形体 (ブリフォーム) を造る方
法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリエチレンテレフタレートと
(B) ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート系ポリマーとの 2 種の芳香族ポリエステル混和物であって、下記式 (1) 及び式 (2) の少くとも一方を満足する状態にある該混和物を、射出成形機を用いて熔融樹脂温度*

$$0.53[\eta]_A - 0.03 < [\eta]_B < 0.53[\eta]_A + 0.16$$

… (1)

【数 2】

$$-5 < T_{m,A} - T_{m,B} < 5$$

(ここに、 $[\eta]_A$ はポリエチレンテレフタレートの固有粘度、 $[\eta]_B$ はポリエチレンナフタレンジカルボキシレート系ポリマーの固有粘度、 $T_{m,A}$ はポリエチレンテレフタレートの融点 (°C)、 $T_{m,B}$ はポリエチレンナフタレンジカルボキシレート系ポリマーの融点をそれぞれ示す。)

【請求項 2】 ポリエチレンテレフタレート 90～10 重量部とポリエチレンナフタレンジカルボキシレート系ポリマー 10～90 重量部とよりなる中空成形体であって、胴部のヘーズが 5% 以下である透明性を備えたポリエステル中空容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性を備えたポリエステルブレンドの中空容器及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレンジカルボキシレート系ポリマーとの 2 種の芳香族ポリエステルの混合物を射出成形機によって均一に混合した後射出成形を経て、要すれば配向ブロー処理を施して得られる透明性に優れたポリエステル中空容器及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートは、その優れた機械的性質、化学的性質から、食品や化粧品などの容器として広く使用されるに到っている。

【0003】ポリエステルの中でも、中空成形体つまりボトルとして一般に使用されている素材としてはポリエチレンテレフタレートがあげられ、ジュース、清涼飲料用途等に使用されている。しかしながら、近年その素材に要求される品質、つまりその内容物の充填方法が殺菌、高温等で実施されることが内容物の保存期間の長期化に対応するために、従来製品より耐熱性、ガスバリア性、透明性等の優れた素材が望まれている。

【0004】一方、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート（以下ポリエチレンナフタレートと略することがある）は、ポリエチレンテレフタレートよりも耐熱性、ガスバリア性に優れた素材として知られており、ボトル用途やフィルム用途に適用することが検討されている。例えば特開昭 52-45466 号公報にはポリエチレンテレフタレート単一物で、耐熱性、ガスバリア性

* 260～340℃及びシリンダー熔融樹脂滞留時間 100～220 秒間の条件で混練及び射出成形せしめることを特徴とする透明性を備えたポリエステル中空容器の製造方法。

【数 1】

… (2)

に優れた中空容器としての性質を呈することが記述されている。

【0005】ところでポリエチレンテレフタレートは透明性のプラスチックであるが、前述の耐熱性、ガスバリア性の点について更なる改善が望まれており、例えばポリエチレンテレフタレートにポリエチレンナフタレートをブレンドすることにより、耐熱性、ガスバリア性に優れた包装材料を得ることが特開昭 50-122549 号公報、特開平 2-276855 号公報及び特開平 2-274757 号公報に示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらいずれの場合も、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートとは両者の相溶性が劣るため、両者を押出機等を使用して溶融混練を行う手段では、先ずブレンドによりベレットを造粒した後、更に次いで中空容器用の予備成形体（プリフォームという）を射出成形する 2 度の可塑化工程により、ブレンドされたポリエステル中空容器を製造するものである。

【0007】一方、射出成形機でポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートをブレンドして成形品を得る方法は、混練押出の工程を省略でき、またブレンド比率を簡便に変更することが可能であるという利点を有つ。

【0008】ところが、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートを射出成形機内で単にブレンドするだけでは通常の成形サイクル（例えば $L/D = 20$ 程度の成形機で、成形サイクル 30 秒間）程度の滞留時間ではブレンド成形品は乳白色を呈し、透明性は得られない。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、このような問題点を解決するために、鋭意検討したところ、透明性を得るべく特定の固有粘度及び融点をもつように調製されたポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートを特定の射出成形条件においてブレンド成形することにより、透明性を備えたポリエステル中空容器を得ることを見出し、本発明に到達した。

【0010】

【発明の目的】本発明の目的は、上記のような 2 種の芳

香族ポリエステルとの混合に伴う不透明性の問題を解決しようとするものである。そして、本発明によれば、透明性に優れたポリエステル中空容器とその製造方法を提供するものである。

【0011】

【発明の構成】本発明は、(A) ポリエチレンテレフタレートと(B) ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート系ポリマーとの2種の芳香族ポリエステル混和物*

$$0.53[\eta]_A - 0.03 < [\eta]_B < 0.53[\eta]_A + 0.16$$

…(1)

【0013】

$$-5 < T_{m,A} - T_{m,B} < 5$$

(ここに、 $[\eta]_A$ はポリエチレンテレフタレートの固有粘度、 $[\eta]_B$ はポリエチレンナフタレンジカルボキシレート系ポリマーの固有粘度、 $T_{m,A}$ はポリエチレンテレフタレートの融点、 $T_{m,B}$ はポリエチレンナフタレンジカルボキシレート系ポリマーの融点をそれぞれ示す。) 本発明を説明する。

【0014】本発明でいうポリエチレンテレフタレートとは、エチレンテレフタレート単位を85モル%以上、好ましくはポリエチレンテレフタレートホモポリマーからなる実質的に線状のポリエステルから成るポリマーを云う。エチレンテレフタレート単位に対し15モル%以下の割合で共重合させ得る成分としては、例えばジエチレングリコール、炭素数が1~10のエチレングリコールを除くアルキレングリコール、シクロブタンジオール、ヘキサヒドロP-キシレングリコール及びその機能的誘導体等の2価アルコール類あるいはイソフタル酸、P-ジフェニール-4, 4'-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、スルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類及びこれらのジカルボン酸の機能的誘導体等を挙げうる。

【0015】次に、本発明でいうポリエチレンナフタレート系ポリマーとはその構成単位がエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート単位からなる主成分に、要すれば15モル%以下の第三成分の二塩基酸、二価アルコールを用いて、共重合化せしめ、その融点を所定の温度に調製するものである。即ち、2, 6-ナフタレンジカルボン酸又はその機能的誘導体とエチレングリコール又はその機能的誘導体とを触媒の存在下で重縮合せしめるに際し、15モル%以下、好ましくは10モル%以下の第三成分として、例えばシュウ酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、コハク酸、ジフェニールエーテルジカルボン酸等のジカルボン酸、又はその提供アルキルエステル、P-オキシ安息香酸、P-オキシエトキシ安息香酸の如きオキシカルボン酸若しくはその提供アルキルエステル、或いはプロピレングリコール、トリメチレングリコールの如き2価アルコール等の化合物を共

*あって、下記式(1)及び式(2)の少くとも一方を満足する状態にある該混和物を、射出成形機を用いて熔融樹脂温度260~340℃及びシリンダー熔融樹脂滞留時間100~220秒間の条件で混練及び射出成形せしめることを特徴とする透明性を備えたポリエステル中空容器の製造方法である。但し、

【0012】

【数3】

※ ※【数4】

…(2)

重合したポリマー又は安息香酸、ベンゾイル安息香酸、ベンジルオキシ安息香酸、メトキシアルキレングリコールなどの一官能性化合物によって、末端の水酸基、及び/又はカルボキシル基を封鎖したポリマー或いは極少量のグリセリンもしくはペンタエリスリトールの如き多官能エステル形成化合物で変性された実質的に線状の共重合ポリマーを挙げることができる。

【0016】また、(A) ポリエチレンテレフタレートと(B) ポリエチレンナフタレート系ポリマーとの「混合比」は特に限定しないが、重量比で(A)/(B)が90/10~10/90が好ましく、30/70~70/30が特に好ましい。

【0017】製造方法は、上記の混合比に設定した(A)と(B)を、あらかじめ熱風乾燥機等で乾燥し、好ましくは(A)と(B)をそれぞれのペレットの水分率を0.004%以下にせしめた状態で混合し、そのペレット混合物を射出成形機等によって予備成形体を作成する。

【0018】予備成形体製造に関する条件として、樹脂温度を射出成形機等のバレルやホットランナーを加熱させることによって樹脂の温度を260~340℃の範囲になるように設定する。ここで樹脂温度とは射出成形機等のノズル先端から射出された樹脂を例えば熱電対温度計等で直ちに測定した温度を指す。260~340℃の樹脂温度範囲では、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレート系ポリマーとの混合ペレットを射出成形することが可能である。そして好ましくは290~310℃の温度範囲であり、さらに好ましくは295~305℃の温度範囲である。しかし、260℃未満の温度では、射出成形機等のトルク負荷が大きく、成形は困難となり、また340℃以上では、得られた成形品の分子量低下が大きく、予備成形体製造後に行われる中空成形体製造のための吹込成形が困難となる。

【0019】また、滞留時間については、成形機内で樹脂が溶融した状態での時間であり、具体的には、成形機内のシリンダー内及びホットランナー内で樹脂が溶融保持される時間のことである。滞留時間は射出成形機等のサイクル時間、計量ストローク(スクリュバック量)

5

などを任意に設定することによって、100～220秒間の範囲に設定する。ここで滞留時間を t とすれば、 t は下記式(3)で与えられる。

【0020】

$$\text{【数5】 } t = W \cdot s / P \quad \cdots \cdots (3)$$

ここで W ：射出成形機等のシリンダー及びホットランナー内に熔融する樹脂の重量(g)

S ：成形1サイクルの時間(秒)

P ：成形1ショットの成形品重量(g)

前述の式(1)あるいは式(2)のどちらか一方、或いは両方を満たし、しかも樹脂温度を260～340℃の範囲に設定した条件下では、滞留時間を100～220秒の範囲に設定することにより、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレート系ポリマーの混合ベレットを射出成形機等を用い、透明性の良好な予備成形体を製造することができる。

【0021】しかし、前述条件下でも、滞留時間を100秒間未満とした場合は、予備成形体の透明性を得ることが困難となる。一方、滞留時間を220秒間以上とした場合は、予備成形体の透明性は得られるが、成形サイクルが長時間となり、予備成形体の生産性が低下し、かつ、長時間滞留により予備成形体の分子量低下などの物性低下をきたし、予備成形体製造後に行われる中空成形体製造のための吹込み成形が困難となる。

【0022】次いで、中空成形体が例えばボトル等の場合は、前述の予備成形体をブロー成形機等によって、吹込み成形を行い、中空成形体を製造する方法が採用できる。また、ブレンドベレットから予備成形体を作成し連続して吹込み金型内に吹込みを行って、中空成形体を製造する方法も採用できる。

【0023】

【実施例】以下実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、ポリマー固有粘度の測定、SDC測定、樹脂温度の測定、滞留時間の測定及びヘーズ測定は以下の装置や条件で実施した。

【0024】1. 固有粘度 $[\eta]$

(1) ポリエチレンテレフタレートの $[\eta]$

オルソクロロフェノール溶媒中35℃で、測定して得た溶液粘度から求めた。

(2) ポリエチレンナフタレート系ポリマーの $[\eta]$

フェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3:2混合溶媒中35℃で測定して得た溶液粘度から求めた。

【0025】2. 融点

米国デュボン社製910走査型熱量計(Differential Scanning Calorimeter)及び2100熱分析器(thermal Analyzer)で測定した。サンプル量は10mg、昇温速度は5℃/minで実施し、融点ピークから融点を求めた。

【0026】3. 予備成形体の成形

6

射出成形機(名機製作所社製、M-100DM型)により、外形30mm、長さ155mm、肉厚4.0mm、重量55gのプリフォームを、シリンダー及びホットランナー255～350℃、成形サイクル30～120秒間で変化させ、射出圧力30kg/cm²、金型温度15℃の条件で成形した。

【0027】4. 中空成形体の成形

前述の予備成形体をシンシナティ ミラクロン(Cincinnati Milacron)社製RHB-Lにより、赤外線ヒーター出力を50%、加熱時間110秒間として、吹込成形により1500mlのボトルを成形した。

【0028】5. 樹脂温度の測定

前述の射出成形機のノズル先端から射出される熔融した樹脂を熱電対温度計によって測定した。

【0029】6. 滞留時間

前述の射出成形機中に溶解している重量と、1ショット分の成形品重量及び成形サイクル時間から式(3)を用いて求めた。

【0030】7. 透明性の測定

成形ボトルの胴部(肉厚約0.4mm)を5cm×5cmの正方形にサンプリングし、日本電色工業社製MODEL101DPヘーズメータでヘーズを測定した。

【0031】【実施例1～3及び比較例1～5】表1に示す様なポリエチレンテレフタレート(PET)とエチレンテレフタレート成分で変性したポリエチレンナフタレート(PEN)系ポリマーとのブレンドで、ブレンド比が7:3一定とし、式(1)と式(2)のどちらか一方或いは両方が満足する条件下で樹脂温度を300℃、滞留時間を170秒間とした成形条件を実施例1～3とし、それに対し、同じ樹脂温度、滞留時間で式(1)と式(2)が満足しない条件を比較例1とし、また、式(1)と式(2)の両方を満足し、260～340℃の温度範囲、または100～220秒間の滞留時間範囲のいずれかが外れた条件を比較例2～5とし、ボトル胴部のヘーズ特性を比較した。

【0032】

【表1】

	PET		PEN		式 (1)	式 (2)	樹脂温度 (°C)	滞留時間 (秒)	ヘーズ (%)	備 考
	$[\eta]_A$ (dl/g)	T_{gA} (°C)	$[\eta]_B$ (dl/g)	T_{gB} (°C)						
実施例 1	0.83	253	0.56	253	○	○	300	170	2.0	
" 2	"	"	0.50	264	○	—	298	170	4.0	
" 3	"	"	0.71	253	—	○	307	170	5.0	
比較例 1	0.83	253	0.71	264	×	×	305	170	9.0	射出成形不能 吹込成形不能 ボトル底部偏肉大きく、 また生産性低下
" 2	"	"	0.56	253	○	○	355	170	—	
" 3	"	"	"	"	○	○	350	170	—	
" 4	"	"	"	"	○	○	300	90	12.0	
" 5	"	"	"	"	○	○	300	230	2.3	

(5)

特開平 8-309833

8

【0033】表1から判るように、実施例1はヘーズが最も低く、透明性は最良である。実施例2および3もヘーズは5%以下で透明性は良好である。それに対し、比較例1はヘーズが9%となり透明性は劣り、比較例2は射出成形機のトルク上昇が激しく成形不能であった。また比較例3は成形品の分子量低下をきたし、ブロー成形が困難で、中空成形体を得ることができなかった。比較例4は、ヘーズが10%となり透明性が劣った。さらに比較例5はブロー成形が困難で底部偏肉の著しい中空成形体となり、しかも射出成形のサイクルが長くなり、生産性に劣るものと考えられた。

【0034】この様に、例えば実施例1～3に示すような諸条件のもとでポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレート系ポリマーとのペレット混合物を射出成形機で混合・混練させることにより得られる予備成形体の吹込成形によるポリエステル中空容器は透明性に優れるものとなることが判った。

20

30

40

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第4区分
 【発行日】平成14年1月15日(2002. 1. 15)

【公開番号】特開平8-309833
 【公開日】平成8年11月26日(1996. 11. 26)
 【年通号数】公開特許公報8-3099
 【出願番号】特願平7-122465
 【国際特許分類第7版】

B29C 49/06
 C08L 67/02 LPD
 // B29K 67:00
 B29L 22:00
 【FI】
 B29C 49/06
 C08L 67/02 LPD

【手続補正書】

【提出日】平成13年10月12日(2001. 10. 12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0004
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0004】一方、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート(以下ポリエチレンナフタレートと略すことがある)は、ポリエチレンテレフタレートよりも耐熱性、ガスバリアー性に優れた素材として知られており、ボトル用途やフィルム用途に適用することが検討されている。例えば特開昭52-45466号公報にはポリエチレンナフタレート単一物で、耐熱性、ガスバリアー性に優れた中空容器としての性質を呈することが記述されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0014
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0014】本発明でいうポリエチレンテレフタレートとは、エチレンテレフタレート単位を85モル%以上、好ましくはポリエチレンテレフタレートホモポリマーからなる実質的に線状のポリエステルから成るポリマーを云う。エチレンテレフタレート単位に対し15モル%以下の割合で共重合させ得る成分としては、例えばジエチレングリコール、炭素数が1~10のエチレングリコールを除くアルキレングリコール、シクロブタンジオール、ヘキサヒドロ-p-キシレングリコール及びその機能的誘導体等の2価アルコール類あるいはイソフタル酸、p-ジフェニール-4, 4'-ジカルボン酸、ヘキ

サヒドロテレフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、スルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類及びこれらのジカルボン酸の機能的誘導体等を挙げうる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0015
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0015】次に、本発明でいうポリエチレンナフタレート系ポリマーとはその構成単位がエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート単位からなる主成分に、要すれば15モル%以下の第三成分の二塩基酸、二価アルコールを用いて、共重合化せしめ、その融点を所定の温度に調製するものである。即ち、2, 6-ナフタレンジカルボン酸又はその機能的誘導体とエチレングリコール又はその機能的誘導体とを触媒の存在下で重重合せしめるに際し、15モル%以下、好ましくは10モル%以下の第三成分として、例えばシュウ酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、コハク酸、ジフェニールエテルジカルボン酸等のジカルボン酸、又はその提供アルキルエステル、p-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸の如きオキシカルボン酸若しくはその提供アルキルエステル、或いはプロピレングリコール、トリメチレングリコールの如き2価アルコール等の化合物を共重合したポリマー又は安息香酸、ベンゾイル安息香酸、ベンジルオキシ安息香酸、メトキシアルキレングリコールなどの一官能性化合物によって、末端の水酸基、及び/又はカルボキシ基を封鎖したポリマー或いは極少量のグリセリンもしくはペンタエリスリトールの如き多官能エステル形成化合物で変性された実質的に線状の共重

合ポリマーを挙げることができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】

【実施例】以下実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、ポリマー固有粘度の測定、DSC測定、樹脂温度の測定、滞留時間の測定及びヘーズ測定は以下の装置や条件で実施した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】表1から判るように、実施例1はヘーズが最も低く、透明性は最良である。実施例2および3もヘーズは5%以下で透明性は良好である。それに対し、比較例1はヘーズが9%となり透明性は劣り、比較例2は射出成形機のトルク上昇が激しく成形不能であった。また比較例3は成形品の分子量低下をきたし、吹込成形が困難で、中空成形体を得ることができなかった。比較例4は、ヘーズが10%となり透明性が劣った。さらに比較例5は吹込成形が困難で底部偏肉の著しい中空成形体となり、しかも射出成形のサイクルが長くなり、生産性に劣るものと考えられた。